第28卷 第4期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.4
2016年7月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Jul. 2016

耐指纹和钝化处理镀铝锌板的耐蚀性能对比研究

明振涛[1] 黄大华[2] 侯广亚[1] 唐谊平[1]

1. 浙江工业大学材料科学与工程学院 杭州 310014;
2. 浙江华东轻钢建材有限公司 杭州 311200

摘要: 通过腐蚀速率的测定、极化曲线、电化学阻抗谱 (EIS) 和扫描电镜 (SEM) 等分析测试手段对镀铝锌板耐指纹膜和钝化膜的耐蚀性能进行了系统地对比分析。结果表明:耐指纹膜试样由于表面致密,比钝化膜试样具有更高的耐蚀性能。在3.5%NaCl溶液中,耐指纹膜试样的腐蚀速率是钝化膜试样的0.553倍;极化曲线测试中,耐指纹膜试样的阳极反应和阴极反应相对于钝化膜试样均受到不同程度的抑制,其腐蚀电流和极化电阻分别是钝化膜试样的0.041倍和9.198倍;EIS测试中,耐指纹膜试样的阻抗值比钝化膜试样高出约一个数量级。

关键词: 镀铝锌板 耐指纹膜 钝化膜 耐蚀性能

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)04-0298-09

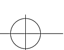
Comparative on Corrosion Resistance of Anti-fingerprint-treated and Passivation-treated Hot-dip Al-Zn Galvanizing Steel Sheets

MING Zhentao[1], HUANG Dahua[2], HOU Guangya[1], TANG Yiping[1]

1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
2. Zhejiang Huadong Construction Materials of Light Steel Co., Ltd., Hangzhou 311200, China

Abstract: Anti-fingerprint- and passivation-treatment, as common used surface treatment methods, can improve both of the corrosion resistance and decorating property for hot-dip Al-Zn galvanizing steel sheets. The corrosion resistance of anti-fingerprint- and passivation-treated hot-dip Al-Zn sheets was comparative studied by means of measurements of corrosion rate, polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as well as examination by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the anti-fingerprint-treated sample has better corrosion resistance than the passivation-treated one due to the better compact structure of the former film. In 3.5%NaCl solution, the corrosion rate of the anti-fingerprint-treated sample is 0.553 fold that of the passivation-treated one. In comparison to the passivation-treated sample, the anodic- and cathodic-reaction were suppressed to some extent for the anti-fingerprint-treated one and of which the corrosion current density and polarization resistance are 0.041 fold and 9.198 fold those for the passivation-treated one, respectively. Furthermore, the impedance of the anti-fingerprint-treated sample is

定稿日期: 2015-09-29
基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (Y15E040003) 和国家自然科学基金项目 (51204146) 资助
作者简介: 明振涛,男,1989年生,硕士生
通讯作者: 唐谊平,E-mail: tangyiping@zjut.edu.cn,研究方向为防腐涂层、能源材料、复合材料
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.266



one magnitude higher than that of the passivation-treated one.

Key words: hot-dip Al-Zn galvanizing, anti-fingerprint film, passive film, corrosion resistance

1 前言

镀铝锌板是一种在钢板表面镀铝锌合金的产品，其中最常见的铝锌合金镀层由55%Al、1.5%Si和43.5%Zn组成[1]。镀铝锌板相比镀锌板具有更高的耐蚀性能，其防腐能力为同等条件的镀锌板的4~6倍，广泛应用于建材、家电及汽车等领域[2]。镀铝锌板通常会进行钝化、耐指纹等表面处理来进一步提高钢板的耐蚀性，并且耐指纹处理后还可以赋予产品良好的耐指纹性[3]。传统的钝化处理是一种由铬酸、铬酸盐和矿物酸水溶液在金属表面形成薄转化膜的工艺[1]。目前钝化处理有六价铬和三价铬工艺，也开始采用钼酸盐、稀土盐等无铬钝化剂[4~7]，但耐蚀性能与铬酸盐钝化相比还存在一定差距，如今低含量的六价铬钝化工艺仍在使用。目前采用的一步法耐指纹处理是在钝化液中添加水性有机树脂和SiO_2等成分而在金属表面形成有机无机复合钝化膜的表面处理工艺。SiO_2可以赋予膜良好的耐指纹性能，同时还可以协同有机树脂对膜的耐蚀性起到作用[8~10]。镀铝锌板常规钝化处理和耐指纹处理后耐蚀性能的优劣是业界关注的重点问题。本文利用浸泡实验、电化学测试和微观形貌观察等分析测试方法，对比研究了镀铝锌板经过耐指纹处理和常规钝化处理后的耐蚀性能，并探讨了浸泡腐蚀过程中两样品的腐蚀行为规律，以期为镀铝锌板的推广应用提供理论支撑。

2 实验方法

试样1、2为市售同一批普通镀铝锌合金板，合金镀层成分为55%Al、1.5%Si和43.5%Zn。试样1经过耐指纹处理，试样2经过常规钝化处理。两者的主要工艺流程如下：镀铝锌板-脱脂-水洗-浸涂化学液 (耐指纹/钝化)-烘干-冷却。钝化处理大致配方为：20 g/L $Na_2Cr_2O_7$，5 g/L 二乙醇胺，5g/L $CaSO_4$，8 g/L Na_2SiO_3，5 g/L $NaHCO_3$，余量为水，pH值为2~3。耐指纹处理大致配方为：7 g/L $Na_2Cr_2O_7$，3 g/L Na_2SiO_3，150 g/L 水溶性丙烯酸树脂，30g/L 纳米硅溶胶 (SiO_2)，3 g/L 间苯二甲胺，余量为水，pH值为6~7。

测试在752型紫外分光光度计上进行，参照国际标准ISO6332-1988完成。样品裁剪成4 cm×5 cm，每种样品裁3个作为平行试样，经封边处理后浸泡在3.5%NaCl (质量分数) 溶液中 (体积大约为100 mL)，当试样表面出现明显的红色锈迹时，向腐蚀液中加入4 mL浓H_2SO_4将腐蚀产物溶解，同时为了避免钢基体被腐蚀溶解，加入0.1%的硫脲作为缓蚀剂。为了确保附着在样品表面的腐蚀产物能够完全溶解，持续浸泡5 min，然后准确量取腐蚀液的体积，接着取出一定体积的腐蚀液于50 mL容量瓶中，依次加入1 mL HCl (1∶3)，1 mL 10%盐酸羟胺溶液，5 mL 1 mol/L的CH_3COONa溶液，5 mL乙酸铵-乙酸溶液 (每100 mL中含有40 g乙酸铵和50 mL乙酸)，2 mL 0.5%邻菲罗啉溶液后定容，显色15 min，用10 mm比色皿在752型分光光度计上于510 nm处测定吸光度，通过事先测定好的标准曲线算出Fe^{3+}浓度，从而算出腐蚀液中Fe^{3+}质量m(g)。该方法可以评价试样在3.5%NaCl溶液的腐蚀速率v($g\cdot m^{-2}\cdot a^{-1}$)，计算公式为$v=m/(A\cdot t)$。其中，$A$为试样面积 ($m^2$)，$t$为浸泡时间 (a)。

Tafel极化曲线测试采用CHI760D系列电化学工作站，工作电极为耐指纹膜镀铝锌板和钝化膜镀铝锌板，对电极为铂片，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)；电解液为3.5%NaCl溶液，温度为室温条件，扫描范围为相对开路电位±300 mV，扫描速率为1 mV/s。EIS测试在M273A恒电位仪配合5210锁相放大器设备系统上完成，同样采用三电极体系 (工作电极为试样，对电极为316不锈钢，参比电极为饱和甘汞电极；电解液为3.5%NaCl溶液)，测试在开路电位上进行，频率范围10^5~10^{-2} Hz，正弦扰动电位幅值为10 mV。Tafel数据采用电化学工作站附带软件处理，EIS数据采用ZSimpWin软件进行处理。

采用Hitachi S4700型号扫描电镜 (SEM) 观察浸泡前后镀铝锌板的微观形貌，同时利用其附带的能谱仪 (EDS) 对相关区域进行能谱测试。

3 结果与讨论

3.1 浸泡实验

对耐指纹和钝化处理样品各取3个浸泡于3.5% NaCl溶液中，6个月后发现明显区别，钝化膜样品表面开始出现明显的红色锈迹，而耐指纹膜样品表面并未出现肉眼可见的红色锈迹，可以初步认为耐指纹膜的耐蚀性能优于钝化膜。测定腐蚀液中Fe^{3+}含量，可以评价试样在3.5%NaCl溶液的腐蚀速率，从而定量表征两者的耐蚀性能，测定结果得出，耐指纹膜镀铝锌板和钝化膜镀铝锌板的平均腐蚀速率分别为0.182和0.329 $g\cdot m^{-2}\cdot a^{-1}$，耐指纹膜试样的腐蚀速率是钝化膜试样的0.553倍，说明了耐指纹膜的耐蚀

性比钝化膜的耐蚀性要好。

3.2 Tafel极化曲线

图1为耐指纹膜镀铝锌板和钝化膜镀铝锌板的Tafel极化曲线，相应的电化学参数见表1。从图1和表1可以看出，相对于钝化膜试样，耐指纹膜试样的阳极和阴极极化曲线均向电流减小的方向移动，表明其阳极反应和阴极反应均受到不同程度的抑制。耐指纹膜试样的极化电阻是1342 Ω·cm²，而钝化膜试样的极化电阻是145.9 Ω·cm²，前者是后者的9.198倍。这说明在钝化液中加入有机树脂和纳米SiO_2颗粒形成的耐指纹膜具有更强的耐蚀性能，可能是由于有机树脂可以与SiO_2发生交联反应形成一层有机膜，同时胶态纳米SiO_2颗粒的加入可以使底层无机膜层更致密，有机膜和无机膜协同作用，可以起到更好的屏蔽保护作用，对腐蚀介质的阻碍能力更强，膜层的耐蚀性能更好。

3.3 电化学阻抗 (EIS)

对两种样品进行了不同浸泡时间的EIS测试，图2是两种试样随浸泡时间变化的阻抗值-频率Bode图。可以看出，相同浸泡时间下，耐指纹膜试样的阻抗值明显高于钝化膜试样。总体上，前者的阻抗值约为10^5 Ω·cm²，后者的阻抗值约为10^4 Ω·cm²，说明耐指纹膜的耐蚀性能要高于钝化膜。在电化学阻抗测试中，最可靠的电化学参数是低频处的阻抗值，它可以表征膜层的耐蚀性能，低频处阻抗值越高，膜层的耐蚀性能就越好[11]。图3是试样在低频处的阻抗值$|Z|_{0.01\ Hz}$随浸泡时间的变化曲线，可以看出，自始至终，耐指纹膜的阻抗值都要比钝化膜的高，表明了耐指纹膜耐蚀性要高于钝化膜，这与之前的Tafel极化曲线测试结果是一致的。在浸泡5 d之前 (包括5 d)，两者的阻抗值虽然有所波动，但整体上保持在比较高的水平。随着浸泡时间的延长，12 d之后Cl^-等腐蚀

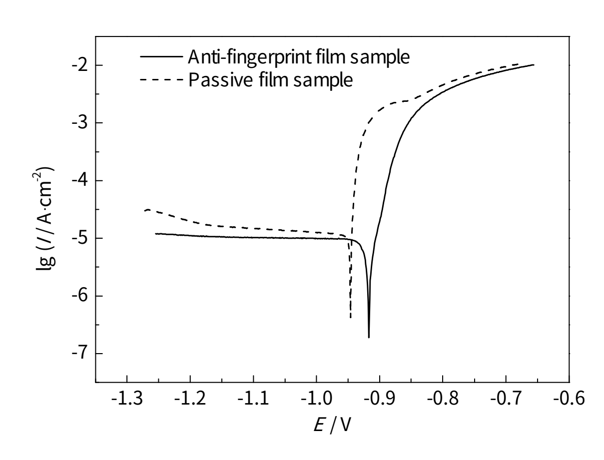


图1 试样的Tafel极化曲线

Fig.1 Tafel polarization curves of the samples

表1 试样的极化曲线参数

Table 1 Electrochemical parameter obtained from polarization curves in Fig.1

Sample	E_{corr} / V	I_{corr} / μA·cm^{-2}	R_p / Ω·cm^2
Anti-fingerprint film	−0.917	33.03	1342.0
Passive film	−0.946	798.30	145.9

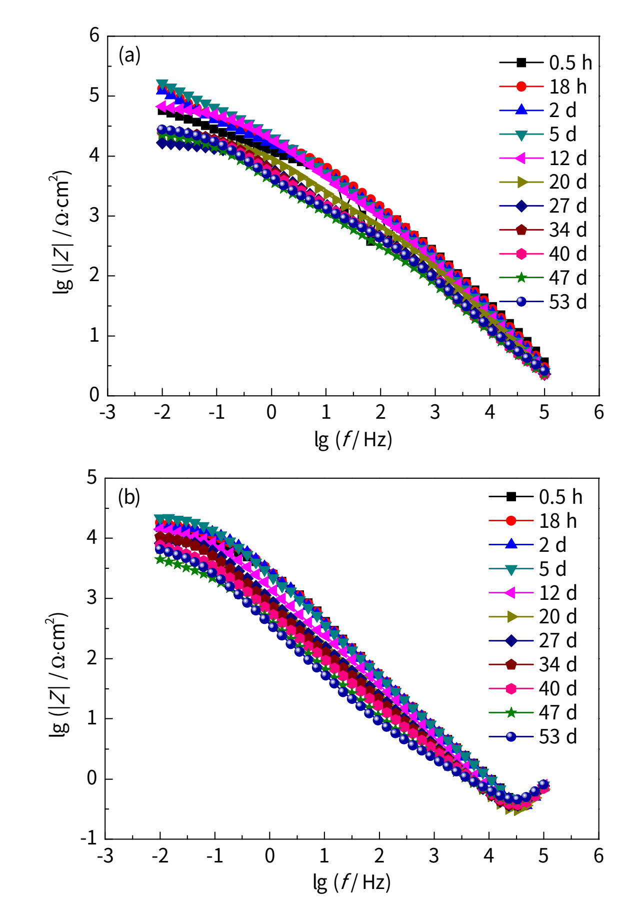


图2 试样随浸泡时间变化的阻抗值-频率Bode图

Fig.2 EIS bode plots for samples immersed in 3.5%NaCl solution during 0.5 h~53 d: (a) anti-fingerprint film sample (b) passive film sample

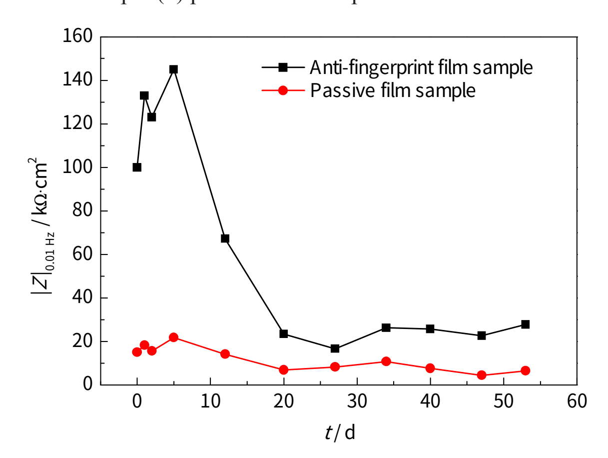
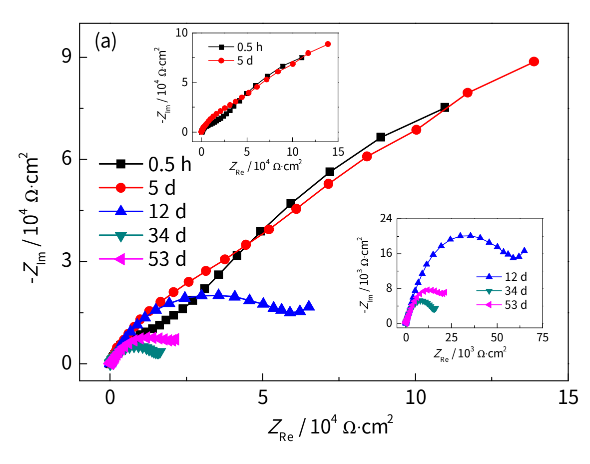


图3 试样在低频处阻抗值$|Z|_{0.01\ Hz}$随浸泡时间的变化图

Fig.3 Evolution of the low-frequency impedance modules $|Z|_{0.01\ Hz}$ for samples during the immersion in 3.5% NaCl solution

性介质通过膜层的微观小孔侵入到膜层当中甚至是膜层与基体的界面处，产生了比较严重的腐蚀，导致了阻抗值急剧下降，浸泡 20 d 时阻抗值进一步下降，浸泡 27 d 腐蚀区被腐蚀产物完整地覆盖住，两者的阻抗值都开始趋于稳定。其中浸泡 53 d 时，耐指纹膜试样和钝化膜试样的低频阻抗值分别是 27.8 kΩ·cm^2 和 4.46 kΩ·cm^2，前者比后者仍然高出将近一个数量级。

图 4 是耐指纹膜试样随浸泡时间变化的 EIS 图谱，从图 4 可以看出，耐指纹膜试样在浸泡前期 (浸泡 0.5 h 至 5 d)，复平面图呈现出高频处一个小的容抗弧和后续的很宽频率范围的扩散阻抗，表明在浸泡前期耐指纹膜可以作为很好的隔离屏障保护基体，腐蚀介质未渗入或只有少许渗入到膜层/基体界面。随着浸泡时间的延长，容抗弧变大，相应的扩散阻抗谱只在末尾低频区域内出现一小段，溶液中腐蚀介质已经完全渗入到膜层/基体界面。在整个浸泡过程中，阻抗谱同时出现了容抗弧和扩散阻抗，表明体系同时受电荷转移和扩散两种步骤控制[12]。结合其相位角-频率曲线图可以看出，耐指纹膜试样在浸泡前期 (浸泡 0.5 h 至 5 d)，曲线中显示的时间常数不是特别明显，到了浸泡 12 d，耐指纹膜试样开始出现明显的 2 个时间常数，高频处的时间常数对应着膜层电容和膜层微孔电阻的贡献，中低频处的时间常数对应着膜层/基体界面处双电层电容和基体金属腐蚀反应的电荷转移电阻的贡献[12,13]。



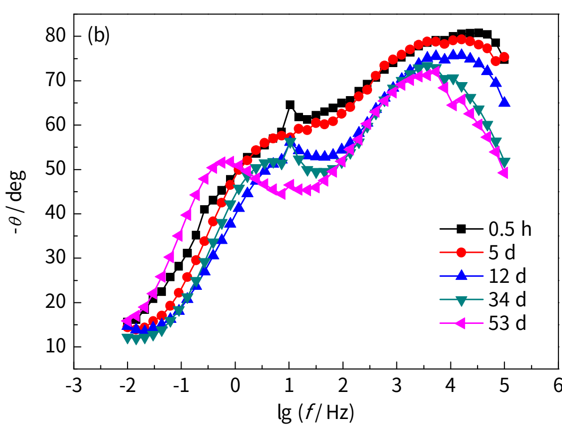


图 4 耐指纹膜试样随浸泡时间变化的阻抗谱

Fig.4 Nyquist (a) and Bode (b) plots for anti-fingerprint film sample during different immersion time

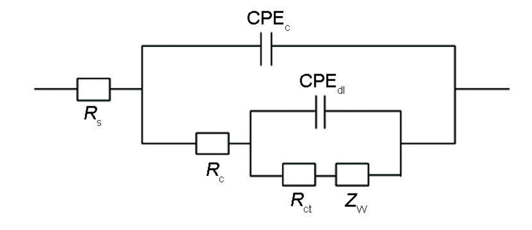


图 5 耐指纹膜试样的阻抗谱拟合等效电路图

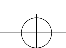
Fig.5 Equivalent circuit used for numerical fitting of EIS data of anti-fingerprint film sample

综上考虑，对于耐指纹膜试样的阻抗谱采用如图 5 所示的等效电路进行拟合[7,14,15]。$R_{\rm s}$，$R_{\rm c}$，$R_{\rm ct}$ 分别表示溶液电阻，膜层电阻，电荷转移电阻。$Z_{\rm w}$ 表示扩散阻抗。CPE$_{\rm c}$，CPE$_{\rm dl}$ 分别表示膜层电容和膜层/基体界面双电层电容。考虑到实际体系中电化学阻抗谱的非理想电容行为，为了获得更加准确的拟合结果，在采用等效电路模型对 EIS 数据进行拟合解析过程中，常用常相位元件 CPE 来代替电容元件 C。图 6 是耐指纹膜试样浸泡 5 d 和浸泡 34 d 后利用图 5 所示等效电路拟合的结果，可以看出，都有很好的拟合效果，表明在整个浸泡过程中采用图 5 这一个等效电路来拟合是可行的。

图 7 是钝化膜试样随浸泡时间变化的 EIS 图谱，从图 7 的复平面图可以看出，在整个浸泡过程中，钝化膜试样整体趋势上只是呈现出容抗弧，并未出现扩散阻抗，说明体系主要受电荷转移步骤控制。结合其相位角-频率曲线图可以看出，钝化膜试样从刚浸泡开始一直到最后，相位角在很宽的频率范围内都存在一段平台区，这可能是由于两个时间常数重叠导致的。高频处的时间常数对应着膜层电容和膜层微孔电阻的贡献，中低频处的时间常数对应着膜层/基体界面处双电层电容和基体金属腐蚀反应的电荷转移电阻的贡献[12,13]。

综上考虑，对于钝化膜试样的阻抗谱采用如图 8 所示的等效电路进行拟合[16-21]。图 9 是钝化膜试样浸泡 5 d 和浸泡 34 d 利用图 8 所示等效电路拟合的结果，整体上拟合效果还是比较好的。

图 10 给出了随着浸泡时间的推移，典型的拟合参数 (CPE$_{\rm c}$，$R_{\rm c}$，CPE$_{\rm dl}$ 和 $R_{\rm ct}$) 的变化趋势。CPE$_{\rm c}$ 和 $R_{\rm c}$ 用于表征涂层阻挡水和腐蚀性粒子向涂层内部渗透性能的参数。CPE$_{\rm c}$ 可以作为表征涂层吸水的重要



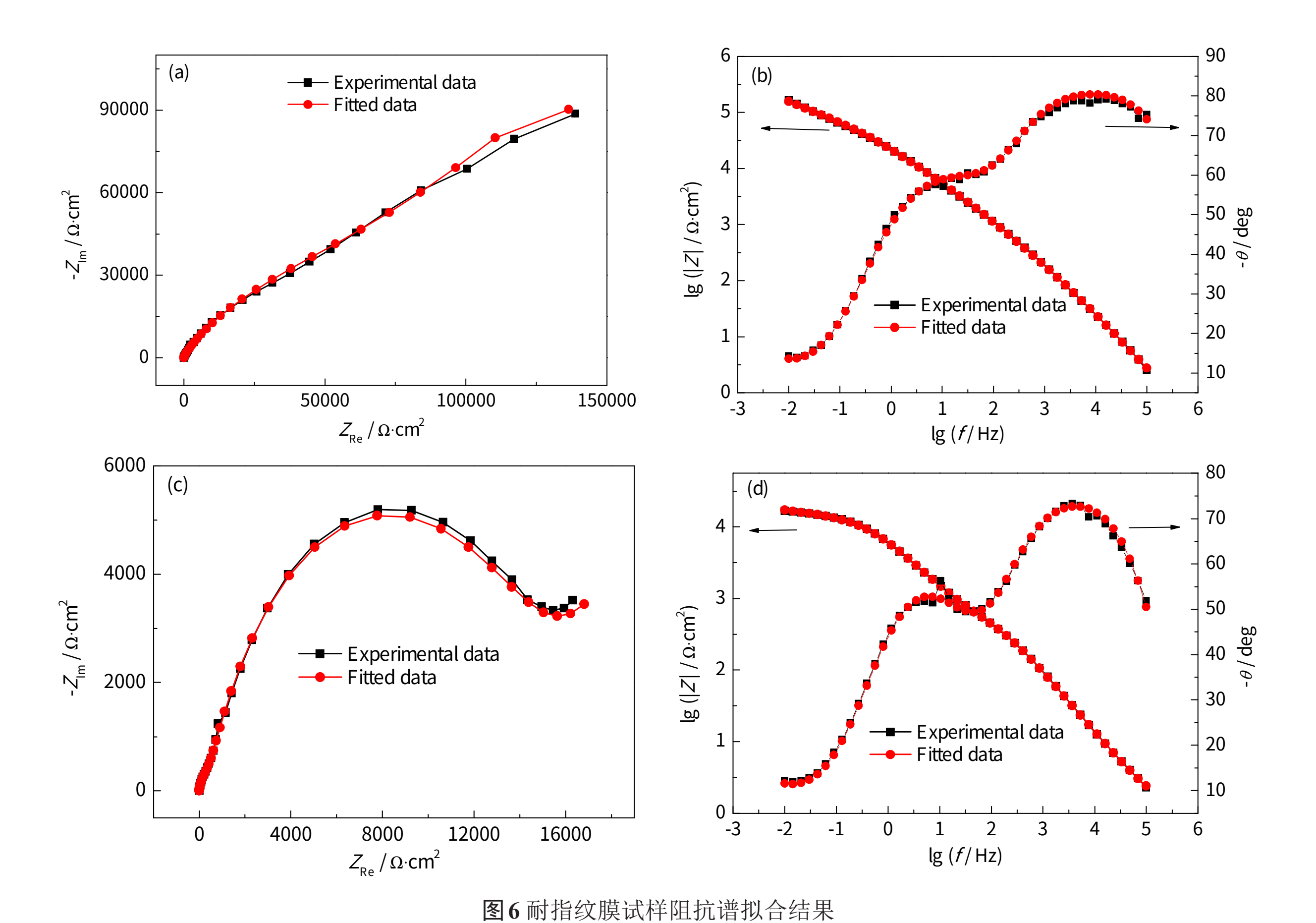


图6 耐指纹膜试样阻抗谱拟合结果

Fig.6 EIS fitted results of anti-fingerprint film sample with 5 d (a, b) and 34 d (c, d) immersion

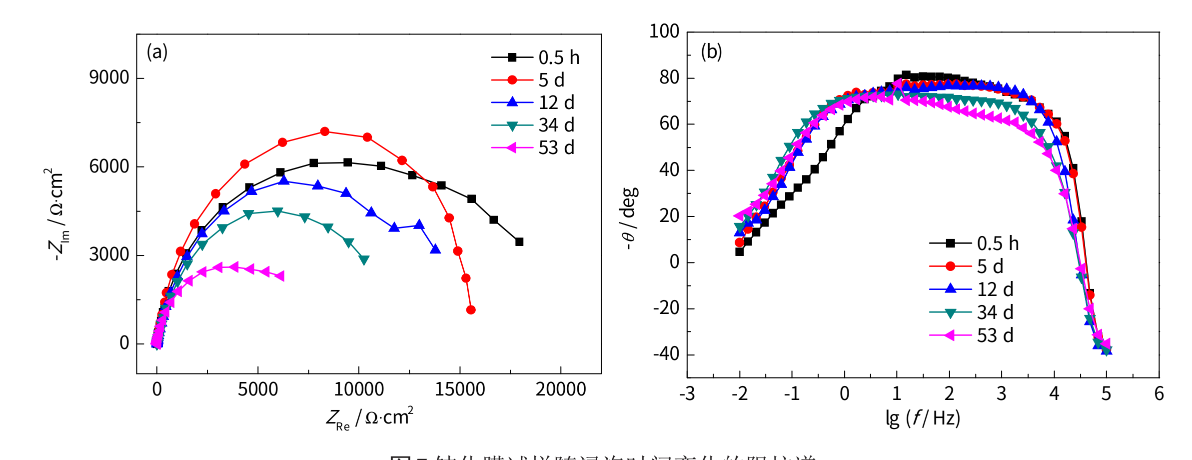


图7 钝化膜试样随浸泡时间变化的阻抗谱

Fig.7 Nyquist (a) and Bode (b) plots for passive film sample during different immersion time

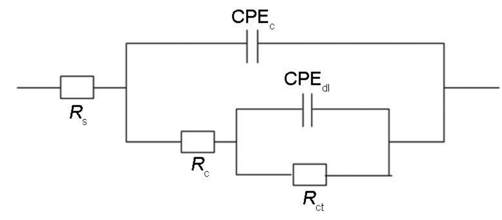
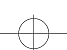


图8 钝化膜试样的阻抗谱拟合等效电路图

Fig.8 Equivalent circuit used for numerical fitting of EIS data of passive film sample

参数。由于大部分涂层及化学转化膜的介电常数都在2~8之间，而水的介电常数(一般取80)要远大于涂层及膜层的介电常数，在浸泡过程中，水的渗入会使膜层电容值迅速增大[11]。膜层电阻R_c则表示在膜层微观孔隙通道导致的电阻。从图10a和b可以看出，随着浸泡时间的推移，两种试样的膜层电容都在升高，而膜层电阻都在下降，并且耐指纹膜试样的膜层电容要比钝化膜试样的低，对应的膜层电阻前者高于后者，这说明了耐指纹膜比钝化膜更致密，相应膜层中的缺陷及微孔数目较少，对于水或其它腐蚀



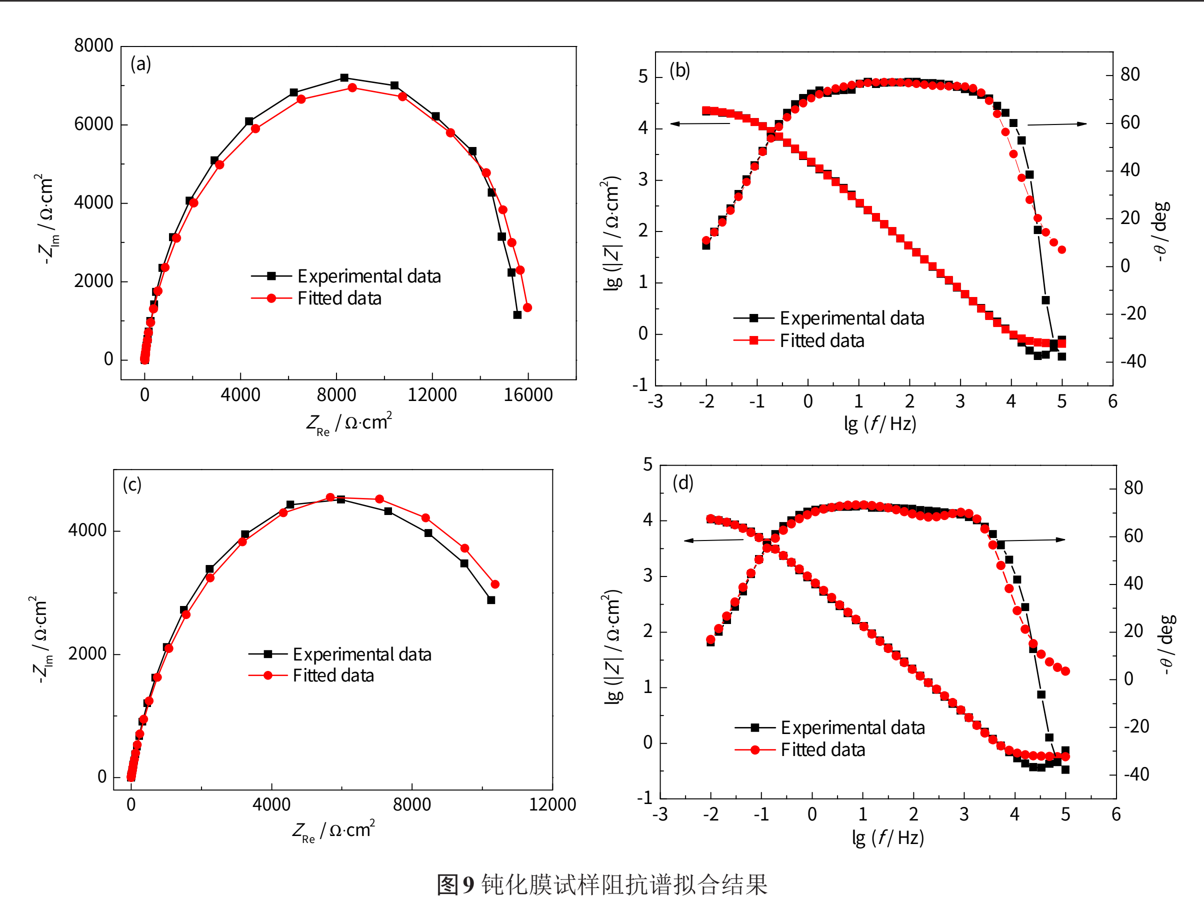


图9 钝化膜试样阻抗谱拟合结果

Fig.9 EIS fitted results of passive film sample with 5 d (a, b) and 34 d (c, d) immersion

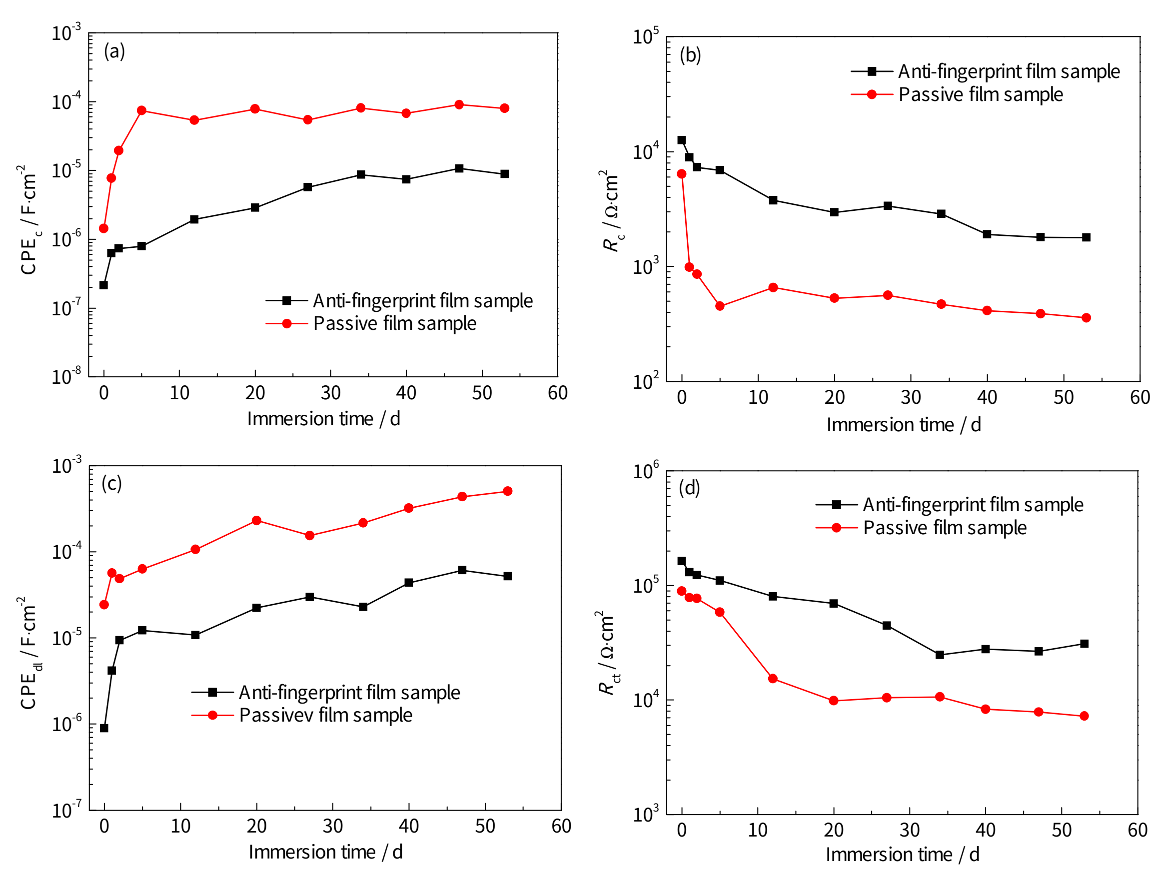


图10 试样在3.5%NaCl溶液浸泡过程中拟合参数的演化图

Fig.10 Evolution of CPE_c (a), R_c (b), CPE_{dl} (c) and R_{ct} (d) derived from EIS data for samples during the immersion in 3.5% NaCl solution

性介质的屏障作用较强。

CPE_{dl}和R_{ct}则能直接反映膜层/金属界面性质和界面电化学腐蚀反应的相关情况[11]。如图10c和d所示，随着浸泡时间的延长，膜层覆盖下金属基体上腐蚀活性位点的数量会增加，使得双电层电容CPE_{dl}增大，同时R_{ct}下降。同样的，耐指纹膜试样的双电层电容要比钝化膜试样的低，耐指纹膜试样的电荷转移电阻要比钝化膜试样的大，这说明了耐指纹膜相比钝化膜可以有效减少界面处金属基体腐蚀活性位点的产生。

3.4 微观形貌观察及能谱测试

图11是试样浸泡腐蚀前后的SEM形貌及相关EDS结果，表2是图11e~f能谱相应的元素含量分析。图11a和b分别是耐指纹膜和钝化膜浸泡腐蚀前的形貌，可以发现完整的耐指纹膜呈现出很致密的纹理结构，而钝化膜表面不是很平整，呈现坑洼状。对两者进行了能谱测试，如表2所示，耐指纹膜表面的C含量高达65.34%，而钝化膜表面的C含量

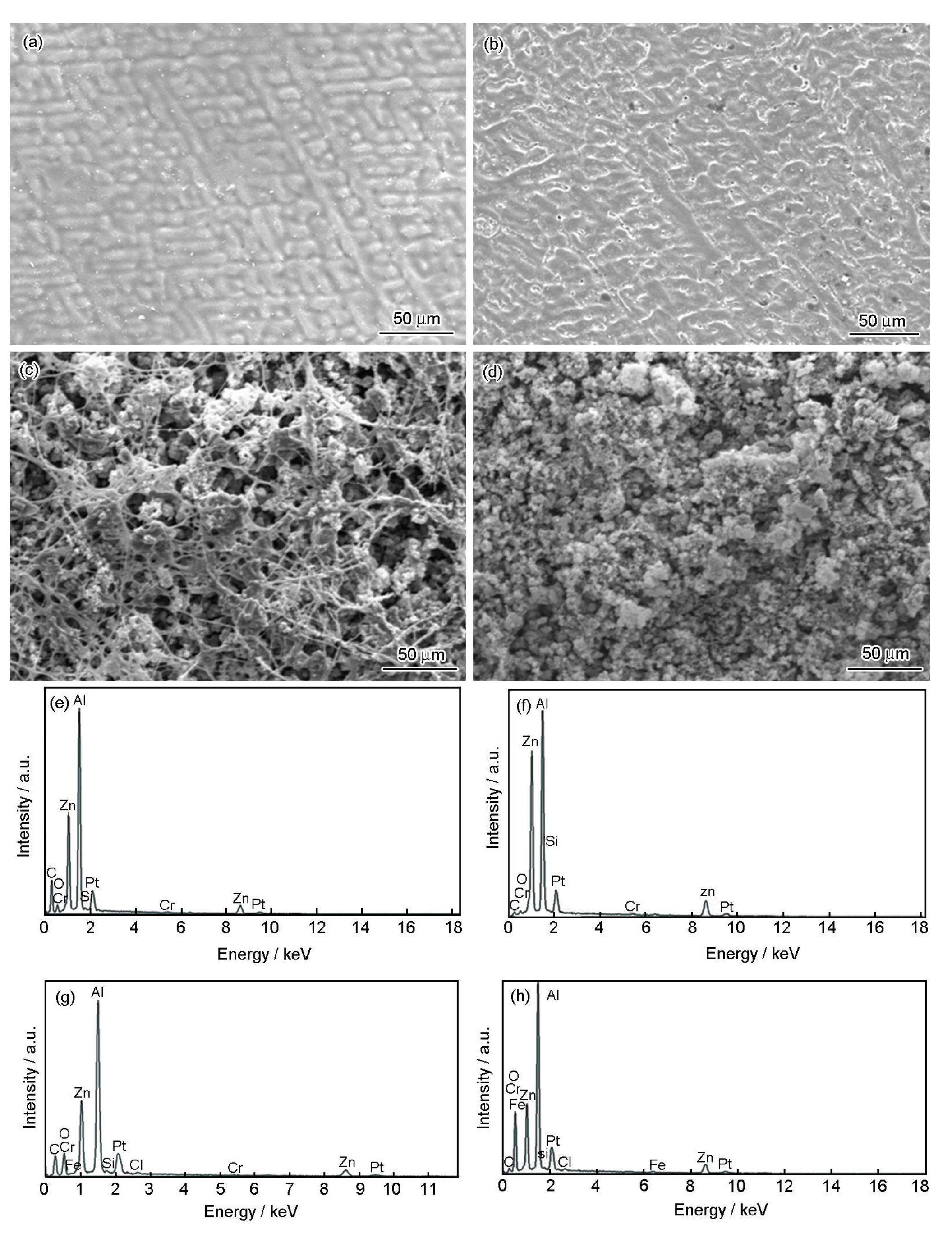


图11 试样浸泡前和浸泡90 d后的SEM像及EDS结果

Fig.11 SEM micrograph (a~d) and EDS analysis (e~h) of samples before immersion and after 90 d immersion: (a, e) anti-fingerprint film sample after immersion, (b, f) passive film sample before immersion, (c, g) anti-fingerprint film sample before immersion, (d, h) passive film sample after immersion

表2 试样在3.5%NaCl溶液中浸泡前后的表面EDS分析

Table 2 EDS analysis of samples before and after immersion in 3.5% NaCl solution obtained from EDS in Fig.11e~f

(atomic content / %)

Sample	C	O	Al	Zn	Cr	Si	Cl	Fe
Anti-fingerprint film sample before immersion	65.34	5.31	20.23	6.90	0.12	0.91	0	0
Anti-fingerprint film sample after immersion	51.96	18.42	20.60	6.49	0.08	0.43	0.10	0.09
Passive film sample before immersion	22.07	3.28	47.44	23.52	0.26	0.01	0	0
Passive film sample after immersion	19.69	41.45	26.09	9.22	0.27	0.03	0.26	0.52

仅为22.07%，可以推测耐指纹膜表面的致密纹理结构很可能是有机树脂形成的,同时可以看到浸泡前耐指纹膜表面的Si含量也相对较高，这表明了由于添加了有机树脂和胶态SiO_2等成分，耐指纹膜表面更加致密，膜层当中的微观孔隙更少。

图11c和d分别是耐指纹膜和钝化膜浸泡90 d后的局部腐蚀区域的微观形貌，可以清晰地看到，耐指纹膜样品浸泡腐蚀后表面有一层网状结构将基体表面的腐蚀产物紧密地覆盖着，防止腐蚀区域的进一步蔓延，从而可以有效地减缓腐蚀速率。表2的EDS分析显示浸泡腐蚀后耐指纹膜试样表面仍有高达51.96%的C含量和相对较高含量的硅，可以推测，耐指纹膜试样浸泡腐蚀后表面的网状结构很可能是由于添加了有机树脂和胶态SiO_2等成分而形成的。文献[8-10]指出，胶态SiO_2表面存在不饱和的离子键和硅烷醇基，表现出很强的活性，在脱水固化时，胶态SiO_2吸附于有机树脂并与之侧链的羟基发生交联反应，形成网状结构。另外，从表2的EDS分析可以看出，钝化膜试样经过90 d的浸泡腐蚀之后，其表面的氧含量大大提高，同时还出现了一定含量的基体铁成分，说明基体已经有比较严重的腐蚀。而耐指纹膜试样表面的各元素含量相对来说变化较小，这表明耐指纹膜对O_2，Cl^-，H_2O等腐蚀性介质有更强的屏蔽阻碍作用，使得基体得到更好的保护，从而可以使得耐蚀性能大大提高。

4 结论

(1) 腐蚀速率测定、极化曲线测试及EIS测试等实验具有很好的一致性，都表明了耐指纹膜的耐蚀性能明显优于钝化膜。在3.5%NaCl溶液中，耐指纹膜试样的腐蚀速率是钝化膜试样的0.553倍；极化曲线测试表明，耐指纹膜的阳极反应和阴极反应相对于钝化膜均受到不同程度的抑制。

(2) EIS测试跟踪了试样在整个浸泡过程中的腐蚀行为，耐指纹膜试样的阻抗值比钝化膜高出一个数量级，同时等效电路图拟合出的各种参数也表明耐指纹膜比钝化膜有着更好的耐蚀性能。

(3) 采用扫描电镜观察了试样腐蚀前后的微观形貌及进行了相关能谱测试。耐指纹膜由于添加了有机树脂和胶态SiO_2等成分，使得膜层表面更加致密，具有更好的耐蚀性能。经过90 d浸泡腐蚀后，耐指纹膜试样表面的局部腐蚀区域有一层有机树脂形成的网状结构包覆着腐蚀区，有效抑制腐蚀区的蔓延，从而可以进一步说明耐指纹膜具有更好的耐蚀性能。

参考文献

[1] 章小鸽. 锌的腐蚀与电化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008

[2] 朱立. 钢材热镀锌 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

[3] 陆勇, 赵宇声, 黄自友等. 热镀铝锌带钢化学后处理探讨 [J]. 表面技术, 2005, 34(3): 68

[4] 解亚丹, 贺志荣, 刘继拓等. 热浸镀锌钝化工艺的研究进展 [J]. 材料保护, 2014, 47(9): 44

[5] Bellezze T, Roventi G, Fratesi R. Electrochemical study on the corrosion resistance of Cr (III) -based conversion layers on zinc coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 155(2): 221

[6] Magalhaes A A O, Margarit I C P, Mattos O R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces [J]. J. Electroanal. Chem., 2004, 572 (2): 433

[7] Kong G, Liu L Y, Lu J T, et al. Corrosion behavior of lanthanum-based conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel in aerated 1M NaCl solution [J]. Corros. Sci., 2011, 53 (4): 1621

[8] 岳远广, 张启富, 江社明等. 耐指纹液的发展现状 [J]. 材料保护, 2007, 40(2): 38

[9] Nakamoto T, Kihara A, Kajita T. Developments in special film coating steel sheet [J]. Kobe Res. Devel. (Jpn), 2000, 50(3): 24

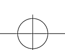
[10] Jitsukawa M, Yamashita M. Advanced coated steel sheets with excellent functions to satisfy ecological requirements [J]. NKK Tech. Revi. (Jpn) , 2003, 88(5): 58

[11] Amirudin A, Thieny D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals [J]. Prog. Org. Coat., 1995, 26(1): 1

[12] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2002

[13] 张鉴清. 电化学测试技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010

[14] Ghosh R, Singh D D N. Kinetics, mechanism and characterisation



of passive film formed on hot dip galvanized coating exposed in simulated concrete pore solution [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 201(16): 7346

[15] Liu X, Xiong J, Lv Y, et al. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS [J]. Prog. Org. Coat., 2009, 64(4): 497

[16] Yu M, Liu Y, Liu J, et al. Effects of cerium salts on corrosion behaviors of Si-Zr hybrid sol-gel coatings [J]. Chin. J. Aeron., 2015, 28(2): 600

[17] Vakili H, Ramezanzadeh B, Amini R. The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coatings [J]. Corros. Sci., 2015, 94(5): 466

[18] Jiang X, Guo R, Jiang S. Microstructure and corrosion resistance of Ce-V conversion coating on AZ31 magnesium alloy [J]. Appl. Surf. Sci., 2015, 341: 166

[19] Yoganandan G, Premkumar K P, Balaraju J N. Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium-cerium conversion coating developed on AA2024 alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2015, 270: 249

[20] Duarte R G, Bastos A C, Castela A S, et al. A comparative study between Cr-(VI)-containing and Cr-free films for coil coating systems [J]. Prog. Org. Coat., 2005, 52(4): 320

[21] Hu J M, Zhang J T, Zhang J Q, et al. Corrosion electrochemical characteristics of red iron oxide pigmented epoxy coatings on aluminum alloys [J]. Corros. Sci., 2005, 47(11): 2607

